

Prvi niz prijelaznih metala

	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
<i>s</i> -block												<i>p</i> -block
	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn		
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd		
	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg		

Metali prvog prijelaznog niza

Skandij (Sc) – srebrnastobijeli reaktivni metal, proizvodi ga se oko 20 t godišnje (najviše za legure s aluminijem i titanijem za aeronautičke komponente)

Titanij (Ti) – srebrnastobijeli metal visoke čvrstoće i niske gustoće, proizvodi ga se preko 100 kt godišnje. Iako je najpoznatija poraba titanija priprava legura visokih otpornosti i niskih gustoća (za aeronautiku, pomorstvo, medicinu...), većina titanija se prevodi u dioksid koji se kao pigment i aditiv dodaje u mnoštvo materijala (gotovo sve što je u današnjemu svijetu bijelo – od zidova do krema za sunčanje – svoji bjelinu duguje titanijevom dioksidu).

Vanadij (V) – sivkasti metal, na zraku se prekriva sloje oksida koji ga štiti od oksidacije. Proizvodi ga se oko 78 kt godišnje, najviše za ferovandadijske legure i kao dodatak za čelik (u malim količinama bitno poveća čvrstoću) i V_2O_5 kao katalizator u mnogim industrijski bitnim reakcijama.

Krom (Cr) – srebrnastobijeli metal vrlo sjajne površine, vrlo tvrd (najtvrdi elementarni metal, treći najtvrdi element) i krt. Kemijski slabo reaktivan zbog zaštitnog sloja oksida (vrlo tankog – samo nekoliko jednoatomnih slojeva). Proizvodi ga se oko 28,8 Mt godišnje, najviše za metalurgiju (nehrđajući čelik – ferokromne legure i za kromiranje), ali krom i spojevi imaju mnoštvo primjena, od pigmenata (olovov kromat) i abraziva (kromov(III) oksid, do izvora lasera (kromom dopiran korund).

Mangan (Mn) – sivkasti metal, tvrd i krt. Oksidira u vlažnom zraku slično kao željezo. Proizvodi ga se oko 18 Mt godišnje, najviše za metalurgiju (specijalni čelici i legure s aluminijem) i donekle MnO_2 kao katalizator i oksidans u sintezi organskih spojeva, u alkalnim baterijama i za obezbojenje stakla (oksidira Fe(II) od kojega staklo bude zelenkasto).

Željezo (Fe) – tehnološki najvažniji metal danas (općenito, zadnja 3,5 tisućljeća). Sivkasti feromagnetični metal, oksidira (hrđa) na zraku. Proizvodi ga se godišnje preko 2,5 Gt , najviše za proizvodnju raznih vrsta čelika. Spojevi također imaju široku uporabu kao katalizatori, pigmanti, za pročišćavanje otpadnih voda, dodatci prehrani...

Kobalt (Co) – sivkasti tvrdi feromagnetični metal visokog sjaja. Proizvodi ga se oko 116 kt godišnje. Najviše se rabi u metalurgiji, za proizvodnju katoda litij-ionskih baterija (LiCoO_2), za bojenje stakla i keramike (najpoznatije kobaltno plavo (kobaltov aluminat)), dodatak prehrani (vitamin B12). ^{60}Co se rabi kao pouzdan izvor γ -zraka (*'kobaltna bomba'*)

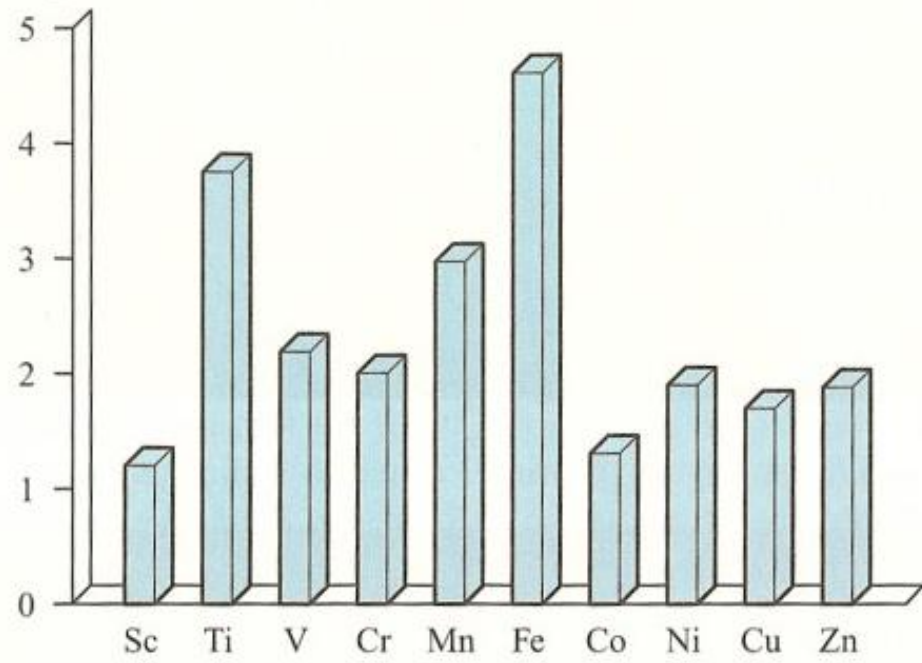
Nikal (Ni) – srebrno-bijeli feromagnetični metal. Na zraku oksidira jako sporo. Proizvodi ga se oko 2,3 Mt godišnje, najviše za metalurgiju (čelici, legure s bakrom, legure s aluminijem) i za elektrolitsko nanošenje kao zaštitni sloj na druge metale. Spojevi se rabe u baterijama, kao industrijski katalizatori (najviše za hidrogeniranje, npr. za proizvodnju margarina), kao pigmenti...

Bakar (Cu) – crvenkasti mekani metal, jako visoke toplinske i električne vodljivosti. Proizvodi ga se oko 20 Mt godišnje. Rabi se najčešće kao čisti metal za električne žice, cijevi (za vodu) i pokrivanje krovova. Samooko 5% godišnje proizvodne utroši se na legure (bronce, mjed, i *'kupronikal'*). Bakrovi(II) ioni su jako toksični za niže organizme tako da je glavna primjena spojeva bakra za fungicide (npr. *'bordoška juha'*)

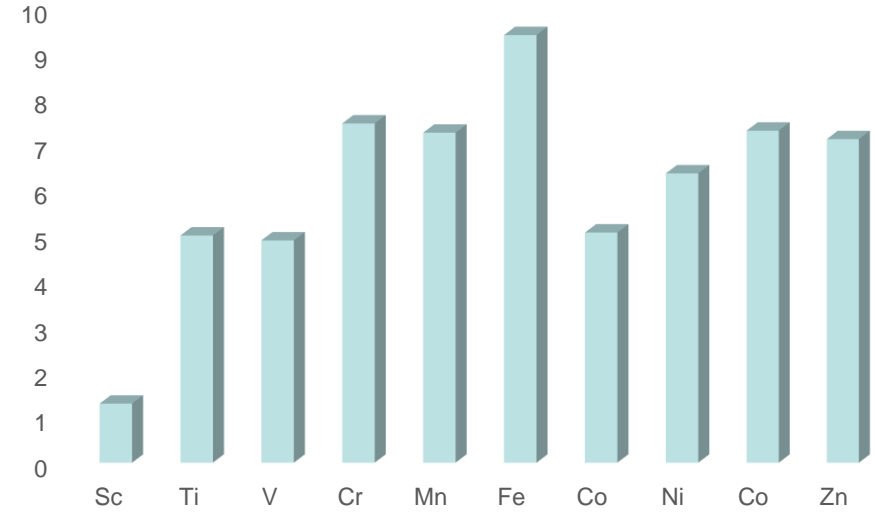
Cink (Zn) – sivkasti krti metal. Na zraku se brzo prevlači slojem oksida što mu daje mutan izgled (kad se ukloni oksid, površina metala je blago plavkastog sjaja) Proizvodi ga se oko 13 Mt godišnje. Najviše se rabi za galvanizaciju (n. pr. pocinčani lim) kao zaštitu od korozije (katodna zaštita), potom za proizvodnju legura (najviše mjedi) i u alkalnim baterijama. Spojevi imaju mnoge porabe, najviše cinkov oksid (pigment, katalizator, dodatak prehrani...

Zastupljenost u prirodi

log zastupljenosti elemenata



log(godišnja proizvodnja/t)



Zastupljenost u prirodi – uobičajene rude

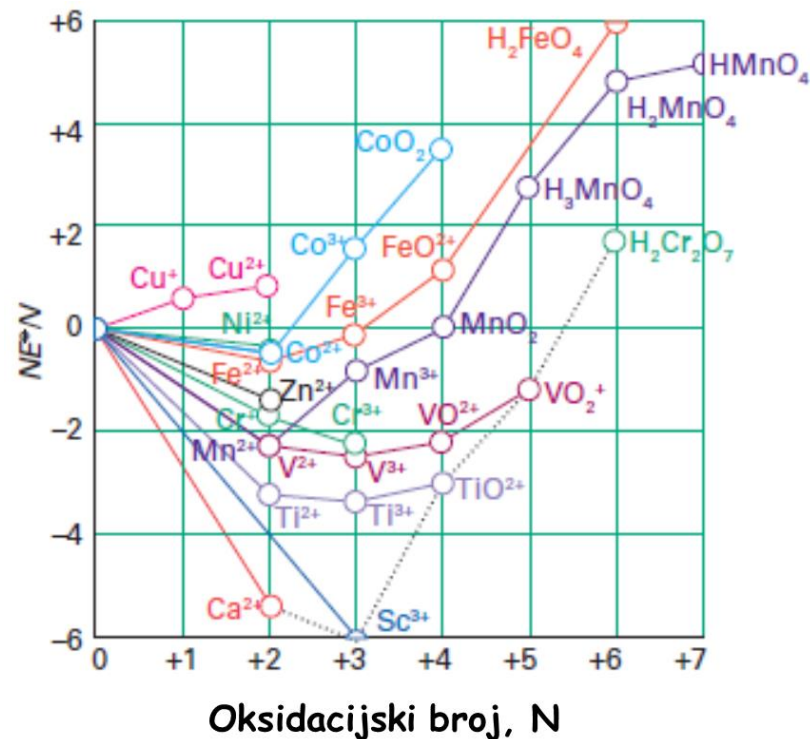
Sc	TORTVEITIT: $(Sc, Y)_2Si_2O_7$
Ti	ILMENIT: $FeTiO_3$ RUTIL: TiO_2 (ANATAS, BRUKIT) PEROVSKIT: $CaTiO_3$
V	VANADINIT: $[Pb_5(VO_4)_3Cl]$ KARNOTIT: $[K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O]$ PATRONIT: VS_4
Cr	KROMIT: $FeCr_2O_4$
Mn	PIROLUZIT: MnO_2
Fe	HEMATIT: Fe_2O_3 MAGNETIT: Fe_3O_4 SIDERIT: $FeCO_3$ PIRIT: FeS_2 HALKOPIRIT: $CuFeS_2$
Co	KOBALTIT: $CoAsS$
Ni	PENTLANDIT: $(Ni, Fe)_9S_8$
Cu	HALKOPIRIT: $CuFeS_2$ KUPRIT: Cu_2O MALAHIT: $[Cu_2(OH)_2CO_3]$
Zn	SFALERIT: ZnS SMITSONIT: $ZnCO_3$

Oksidacijska stanja i redukcijski potencijali

Mnogi metali prve prijelazne serije imaju širok raspon stabilnih oksidacijskih stanja

Broj stabilnih oksidacijskih stanja (kao i najviša oksidacijska stanja) opada prema krajevima niza (puno oksidacijskih stanja imaju elementi skupina 'u sredini' niza (V – Fe) najviše Mn – 7. skupina)

Redukcijski potencijali u širokom rasponu – niža oksidacijska stanja (+I, +II) često reducenski, visoka (+VI, +VII) u pravilu (jaki) oksidansi (npr MnO_4^- je jedan od najjačih oksidansa koji može postojati u vodenoj otopini)



Oksidacijska stanja i redukcijski potencijali

Redukcijski potencijal		E° /V
$F_2(g) + 2 e^-$	$\longrightarrow 2 F (aq)$	2.87
$H_2O_2(aq) + 2 H^+(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.78
$MnO_4^-(aq) + 8 H^+(aq) + 5 e^-$	$\longrightarrow Mn^{2+}(aq) + 4 H_2O(l)$	1.51
$Cl_2(g) + 2 e^-$	$\longrightarrow 2 Cl (aq)$	1.36
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14 H^+(aq) + 6 e^-$	$\longrightarrow 2 Cr^{3+}(aq) + 7 H_2O(l)$	1.33
$O_2(g) + 4 H^+(aq) + 4 e^-$	$\longrightarrow 2 H_2O(l)$	1.23
$Br_2(l) + 2 e^-$	$\longrightarrow 2 Br^-(aq)$	1.09
$Ag^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow Ag(s)$	0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^-$	$\longrightarrow Fe^{2+}(aq)$	0.77
$O_2(g) + 2 H^+(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow H_2O_2(aq)$	0.70
$I_2(s) + 2 e^-$	$\longrightarrow 2 I^-(aq)$	0.54
$O_2(g) + 2 H_2O(l) + 4 e^-$	$\longrightarrow 4 OH^-(aq)$	0.40
$Cu^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Cu(s)$	0.34
$Sn^{4+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Sn^{2+}(aq)$	0.15
$2 H^+(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow H_2(g)$	0
$Pb^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Pb(s)$	-0.13
$Ni^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Ni(s)$	-0.26
$Cd^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Cd(s)$	-0.40
$Fe^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Fe(s)$	-0.45
$Zn^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Zn(s)$	-0.76
$2 H_2O(l) + 2 e^-$	$\longrightarrow H_2(g) + 2 OH^-(aq)$	-0.83
$Al^{3+}(aq) + 3 e^-$	$\longrightarrow Al(s)$	-1.66
$Mg^{2+}(aq) + 2 e^-$	$\longrightarrow Mg(s)$	-2.37
$Na^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow Na(s)$	-2.71
$Li^+(aq) + e^-$	$\longrightarrow Li(s)$	-3.04

Oksidansi



Reducensi

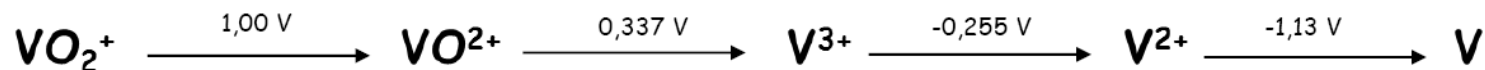


Redukcijski potencijali – načini vizualnog prikaza:

1. Latimerov dijagram

Dijagram (shema) koja povezuje standardni redukcijski potencijal prevorbi među vrstama koje sadrže isti element u različitim oksidacijskim stanjem

Npr. za vanadij:

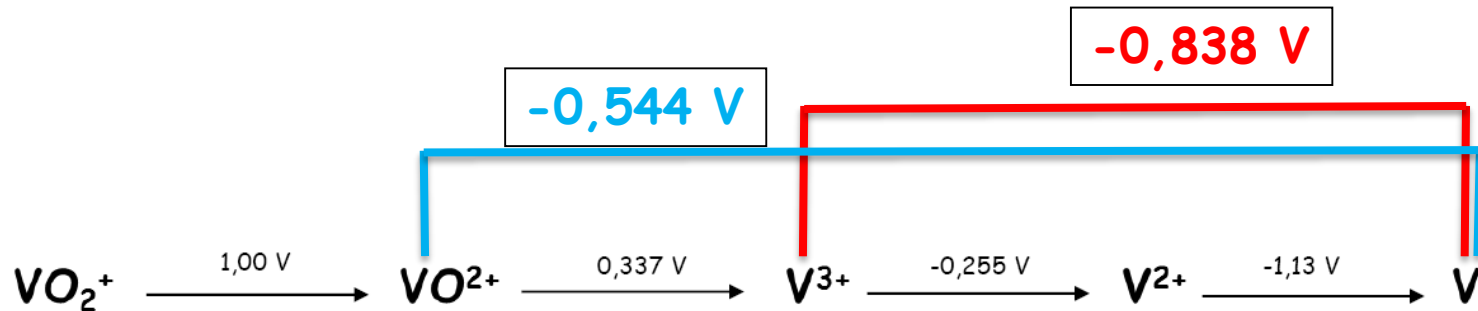


Svaki koraku Latimerovom dijagramu odgovara pojednostvljenoj shemi oksidoredukcijskih procesa (polureakcije). Npr. prvi korak gornjeg dijagrama odgovara redukciji dioksovanadija(V) u oksovanadij(IV):



Latimerov dijagram

Ukoliko postoje i takve reakcije u kojima se oksidacijski broj mijenja za više od 1 (tj. ukoliko se 'preskoči' neko oksidacijsko stanje to se može označiti dodatnim linijama iznad ili ispod osnovne linije dijagrama



Pri tome redukcijski potencijal **nije** jednak zbroju redukcijskih potencijala za pojedine 'preskočene' korake, ali se može iz njih izračunati (Gibbsova energija ukupnog procesa **jest** jednaka zbroju Gibbsovih energija međukoraka)
npr. za $\text{V}^{3+} \rightarrow \text{V}^0$:

$$\Delta_r G(\text{V}^{3+} \rightarrow \text{V}^0) = \Delta_r G(\text{V}^{3+} \rightarrow \text{V}^{2+}) + \Delta_r G(\text{V}^{2+} \rightarrow \text{V}^0)$$

$$\text{Kako je } \Delta_r G = -nFE$$

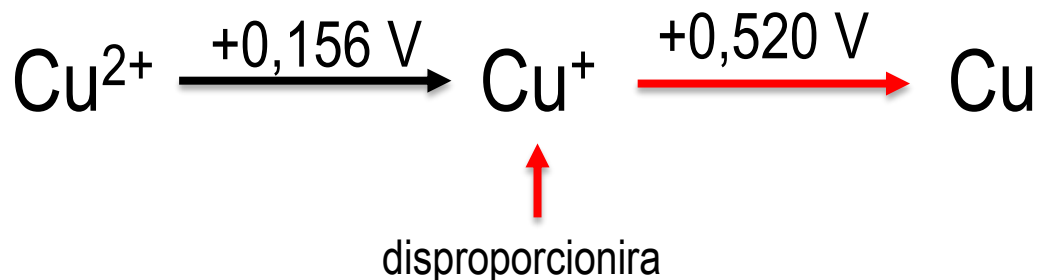
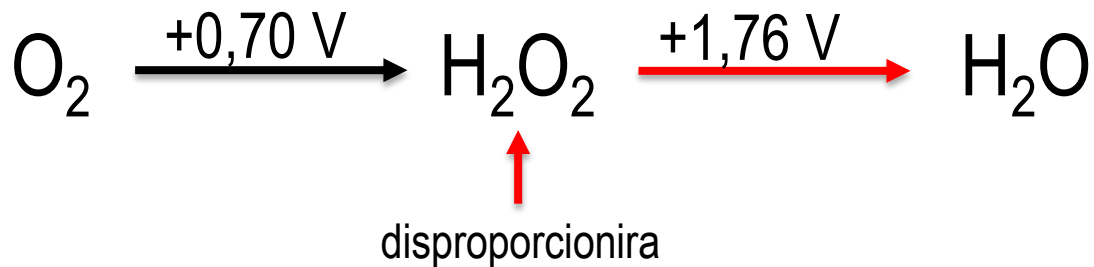
$$-n(\text{V}^{3+} \rightarrow \text{V}^0)FE(\text{V}^{3+} \rightarrow \text{V}^0) = -n(\text{V}^{3+} \rightarrow \text{V}^{2+})FE(\text{V}^{3+} \rightarrow \text{V}^{2+}) - n(\text{V}^{2+} \rightarrow \text{V}^0)FE(\text{V}^{2+} \rightarrow \text{V}^0)$$

$$E(\text{V}^{3+} \rightarrow \text{V}^0) = [n(\text{V}^{3+} \rightarrow \text{V}^{2+})E(\text{V}^{3+} \rightarrow \text{V}^{2+}) + n(\text{V}^{2+} \rightarrow \text{V}^0)E(\text{V}^{2+} \rightarrow \text{V}^0)] / n(\text{V}^{3+} \rightarrow \text{V}^0)$$

$$= [1 \cdot (-0,255 \text{ V}) + 2 \cdot (-1,13 \text{ V})] / 3$$

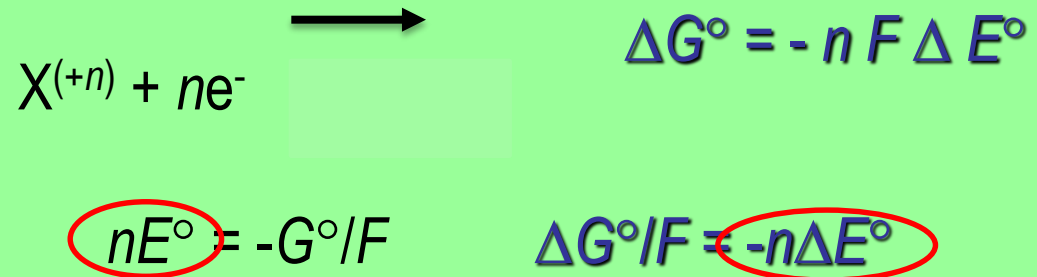
Latimerov dijagram – disproporcioniranje

Ukoliko postoji vrsta u nizu za čiju je redukciju veći redukcijski potencijal nego li je za redukciju oksidiranije vrste kolom bi ta vrsta nastala (u Latimerovom dijagramu redukcijski potencijal 's desna' je veći od redukcijskog potencijala 's lijeva'), ta će vrsta disproporcionirati (u pravilu na susjedne dvije)



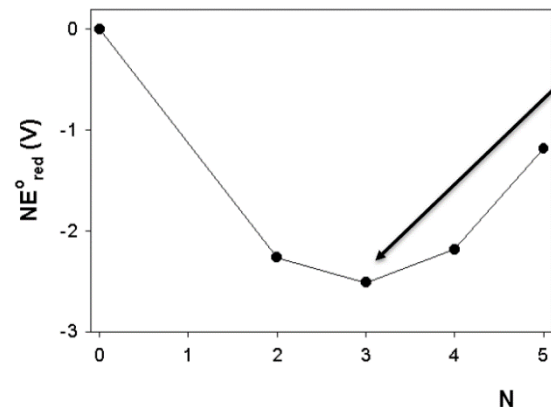
2. Frostov dijagram

Grafički prikaz stabilnosti (izražene kao umnožak broja elektrona i standardnog redukcijskog potencijala za pojedini proces) različitih vrsta kao funkcija oksidacijskih stanja (u pravilu iskatanano relativno prema elementarnoj tvari (oksidacijski broj 0) za koje se odnosu na elementarno (za koje se uzima $\Delta G^\circ/F = -n\Delta E^\circ = 0$)

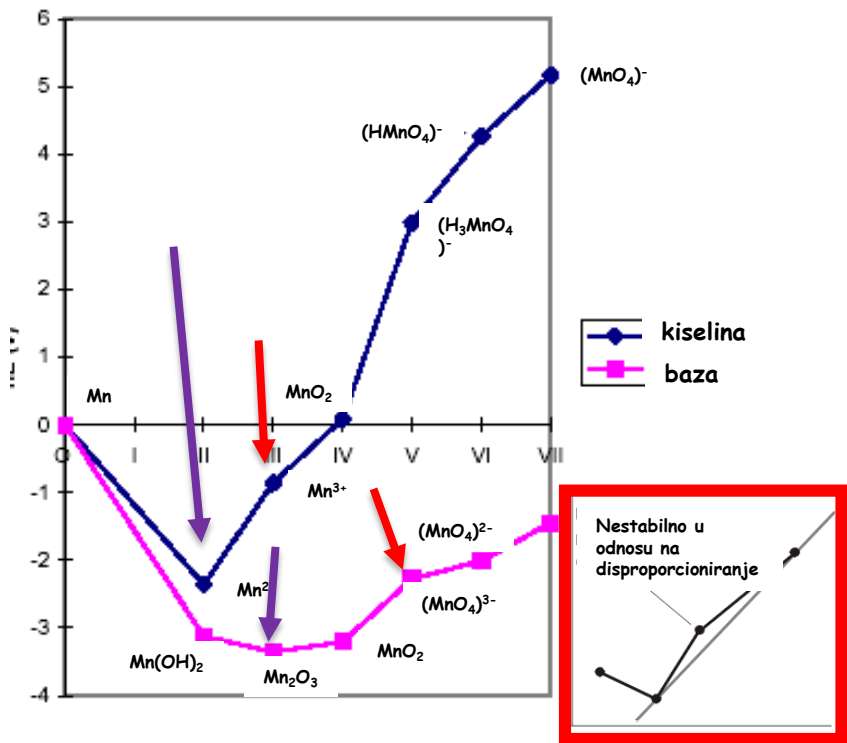


nE° je proporcionalno Gibbsovoj energiji spoja u oksidacijskom stanju n u odnosu na oksidacijsko stanje 0

FROSTOV DIJAGRAM ZA
VANADIJ -najstabilnije
oksidacijsko stanje u kiselom



Minimum krivulje na Frostovom dijagramu odgovara termodinamički najstabilnijem stanju



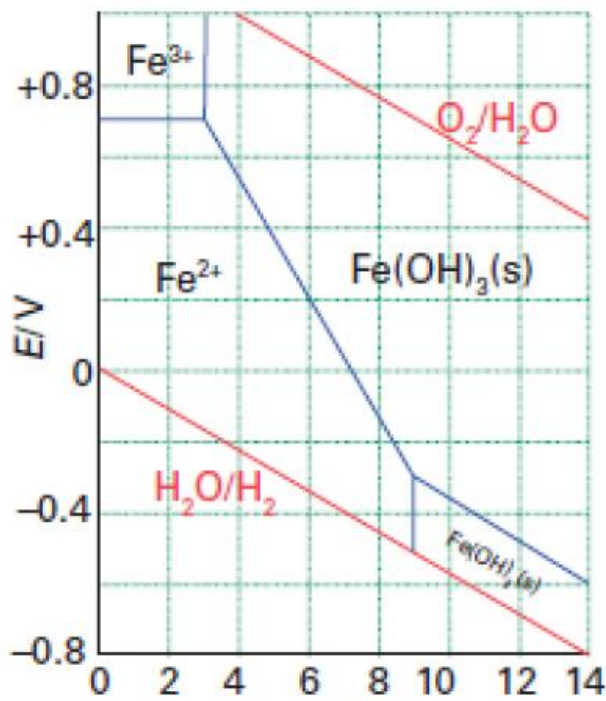
Vrste koje odgovaraju točkama koje se nalaze iznad pravca provučenog kroz susjedne nisu stabilne – disproporcioniraju.

Stabilnost (poćenito oksidoredukcijski procesi) često ovisi o pH – različiti Frostovi dijagrami

3. Pourbaixov dijagram

Dijagram poznat i kao E -pH dijagram: pH na apscisi i E na ordinati (ukupna koncentracija konstantna i treba biti eksplicitno navedena kao i eventualni dodatni uvjeti). Jednostavan i elegantan način prikaza bogat informacijama.

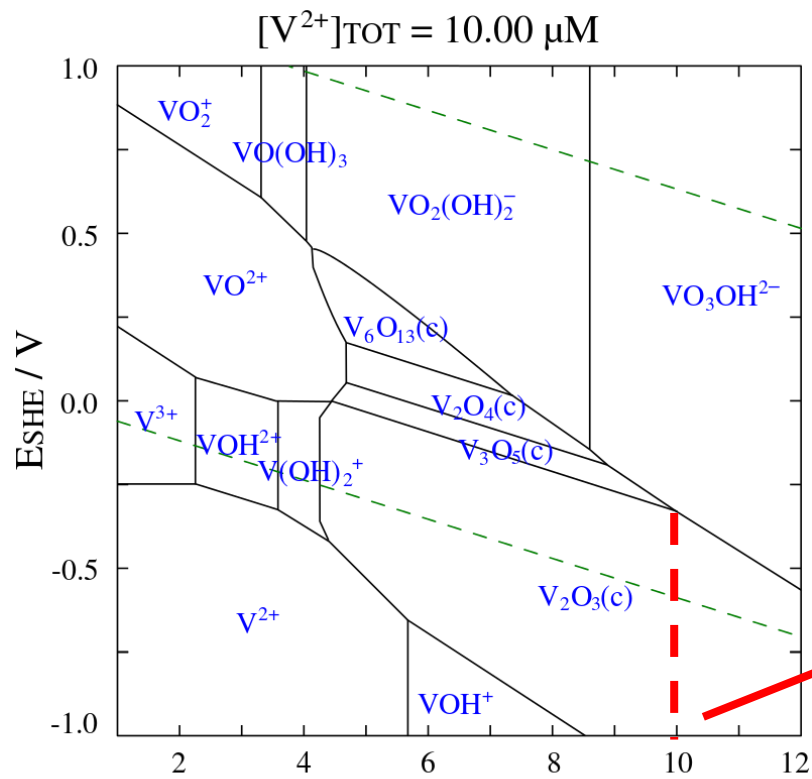
Linije na grafu odgovaraju redukcjskom potencijalu za prijelaz iz jedne vrste u drugu pri danom pH (Nernstova jednadžba), a površine između linija odgovaraju uvjetima pH i E pri kojima su određene vrste termodinamički stabilne



3. Pourbaixov dijagram

Okomite linije odjeljuju vrste koje se razlikuju samo u stupnju protonacije, vodoravne i kose vrste različitih oksidacijskih stanja

Obično se na dijagramu prikazuju i dvije 'pomoćne' linije koje odgovaraju oksidaciji i redukciji vode – vrste koje se na dijagramu nalaze između te dvije linije mogu postojati u vodenim otopinama



Disproporcijacija i komproporcijacija – područje stabilnosti vrste nije omeđeno okomitom linijom:

Točka u grafu označava graničnu vrijednost pH između povoljne disproporcijacije i komproporcijacije

Ispod $\text{pH} \approx 10$, V_3O_5 je stabilan oksid, hidrogenvanadat(V) i vanadijev(III) oksid komproporcioniraju i nastaje V_3O_5 . Iznad $\text{pH} \approx 10$, V_3O_5 disproporcionira na hidrogenvanadat(V) i vanadijev(III) oksid.

Halogenidi metala d-bloka

Najviši poznati halogenidi (MX_n) u skupinama 4–11

4	5	6	7	8	9	10	11
TiI ₄	VF ₅	CrF ₅ [†]	MnF ₄	FeBr ₃	CoF ₄	NiF ₄	CuBr ₂
ZrI ₄	NbI ₅	MoCl ₆	TcCl ₅	RuF ₆	RhF ₆	PdF ₄	AgF ₃
HfI ₄	TaI ₅	WBr ₆	ReF ₇	OsF ₆	IrF ₆	PtF ₆	AuF ₅

Koordinacijski brojevi fluoridnih i cijanidnih kompleksnih aniona prve tri prijelazne skupine

3	4	5
(NH ₄) ₃ [ScF ₆] (6)	Na ₂ [TiF ₆] (6)	K[VF ₆] (6); K ₂ [V(CN) ₇]·2H ₂ O (7)
Na ₆ [YF ₉] (9)	Na ₃ [ZrF ₇] (7)	K ₂ [NbF ₇] (7); K ₄ [Nb(CN) ₈] (8)
Na ₆ [LaF ₉] (9)	Na ₃ [HfF ₇] (7)	K ₃ [TaF ₈] (8)

Jedini stabilni pentahalogenid VF_5 – jaka Lewisova kiselina, u vodi daje kiselu otopinu. U plinovitoj fazi monomer (trigonska bipiramida) u čvrstome stanju polimer (oktaedar s premošćujućim fluoridima u *cis*- položaju)

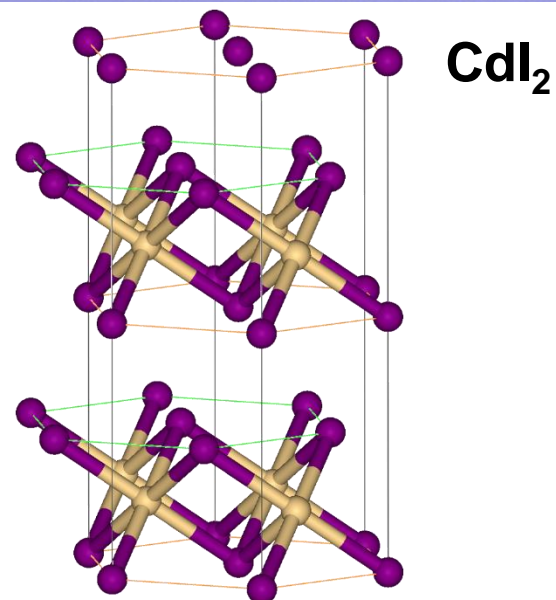
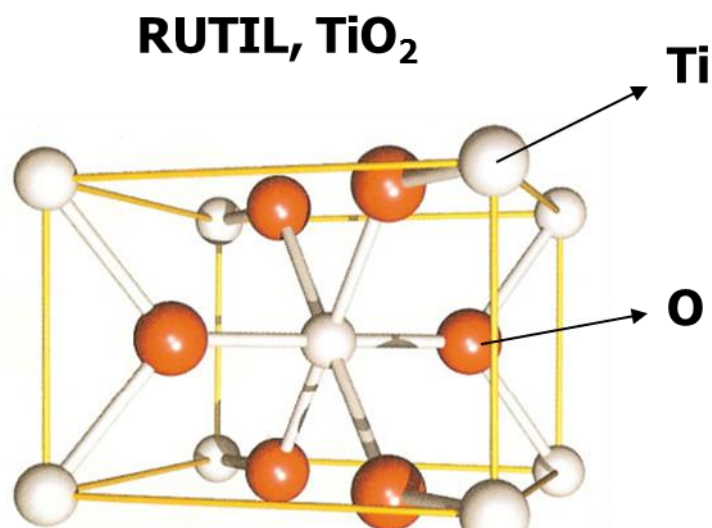
Tetrahalogenide tvore Ti i V – titanijevi stabilni, vanadijevi se raspadaju na trihalogenide i halogene. Titanijevi u vodi hidroliziraju dajući titanijev dioksid i/li oksohalogenide (titanilove halogenide, TiOX_2), ovisno o uvjetima reakcije

Trihalogenide tvore svi elementi Sc-Cr: titanijevi i vanadijevi su umjereni reducenci. Mangan i kobalt tvore samo trifluoride (Mn(III) i Cr(III) su prejaki oksidansi – oksidiraju ostale halogenide).

Dihalogenidi postoje svi osim CuI_2 i strukturno pripadaju u dvije skupine

Dihalogenidi postoje svi osim CuI_2 i strukturno pripadaju u dvije skupine – strukture tipa rutila (R) i slojevite strukture (L) tipa kadmijevog jodida (heksagonski, bromidi i jodidi) ili kadmijevog klorida (kubični, kloridi i bromidi)

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
F	R	R [†]	R [†]	R	R	R	R [†]	L
Cl	L	L	R [†]	L	L	L	L	L
Br	L	L	L	L	L	L	L	L
I	L	L	L	L	L	L	L	



SKANDIJ, Sc : [Ar] 3d¹4s²

Sc(III): [Ar]

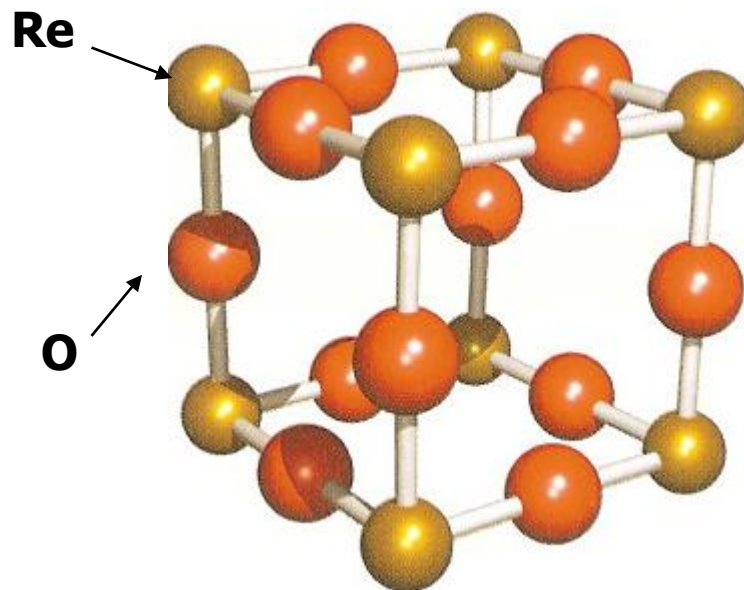


M = Al, $E^{\circ} = -1,66 \text{ V}$

M = Sc, $E^{\circ} = -2,08 \text{ V}$

Tipično oksidacijsko stanje +III iako postoji nekolicina spojeva u stanju +II

Općenito kemijom dosta sličan itriju, lantanu i lantanoidima (donekle i magneziju i aluminiju); katkad se uvrštava u metale 'rijetkih zemalja'



TITANIJ, Ti : [Ar] 3d²4s²

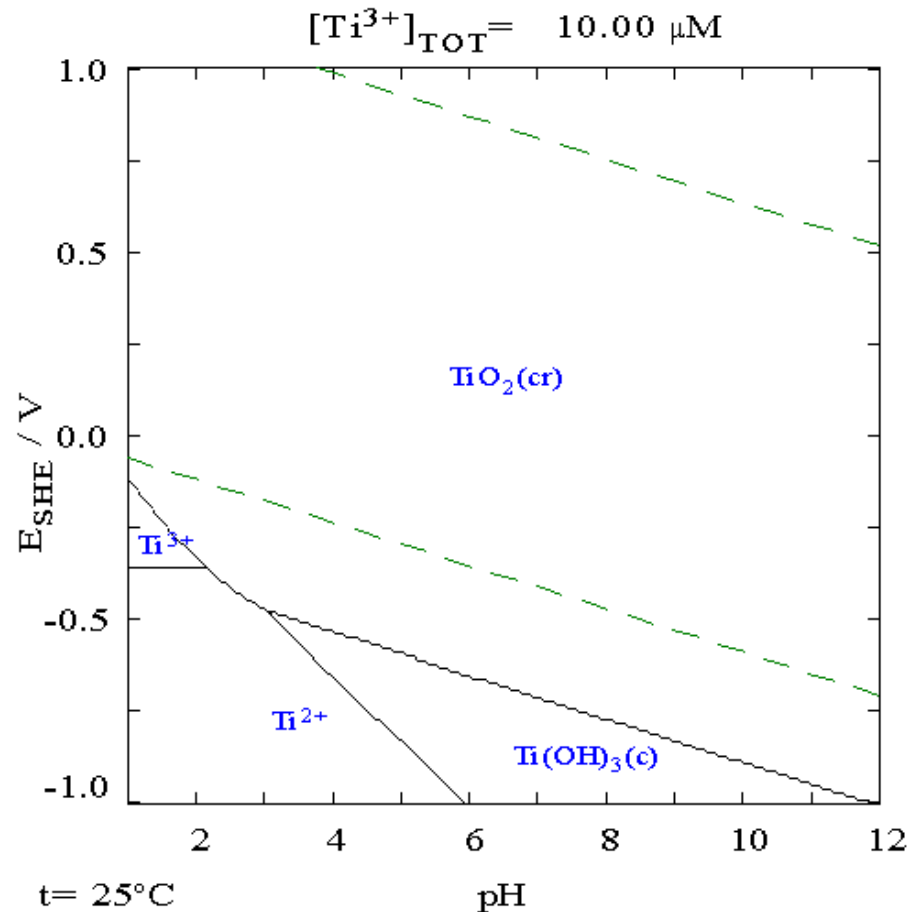
Ti(IV): [Ar]

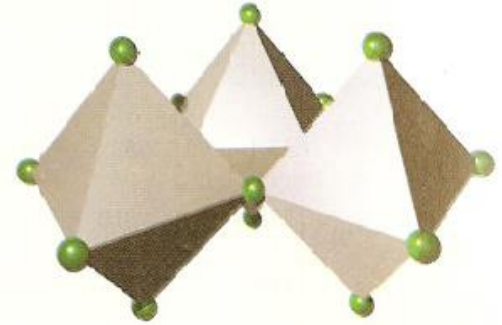
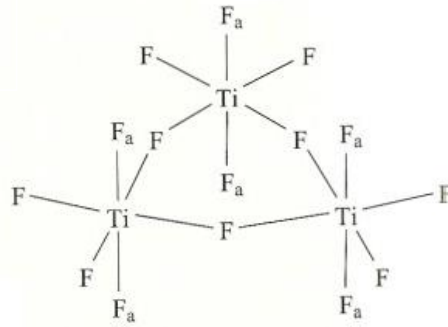
Ti(III): [Ar] 3d¹

Ti(II): [Ar] 3d²

Tipično oksidacijska stanja (+II), +III i +IV.

Iz vodenih otopina često taloži kao dioksid (osim u jakim kiselinama gdje je stabilan Ti³⁺, ili uz prisutstvo liganada koji ga kompleksiraju).





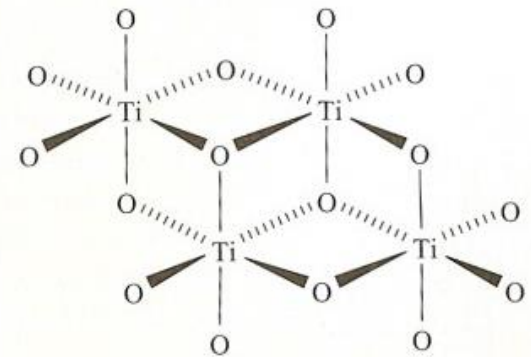
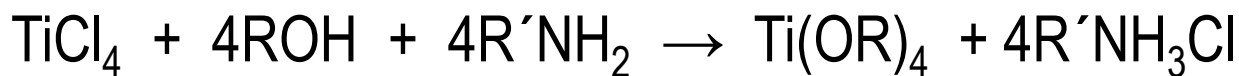
$\text{Ti}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{TiCl}_4(\text{l})$ – bezbojna tekućina pri sobnoj temperaturi, ishodni spoj za mnoge spojeve titanija.

U vodi hidrolizira u dioksid (ili, u klorovodičnoj kiselini visoke koncentracije, oksiklorid) – ne nastaje $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ (prejaka kiselina)

U nevodenim (aprotičnim) medijima Lewisova kiselina, stvara adukte s bazama (L):

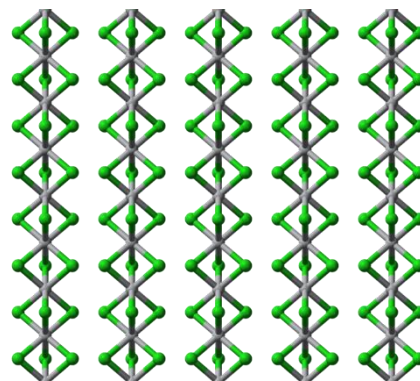
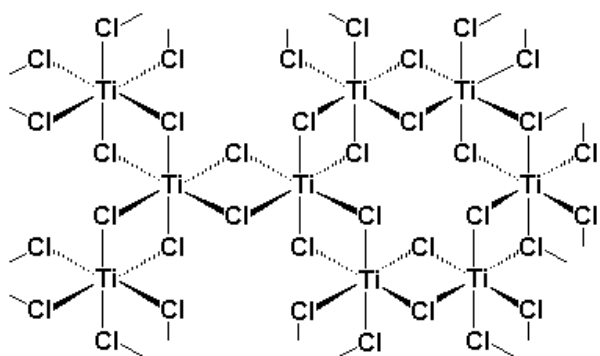
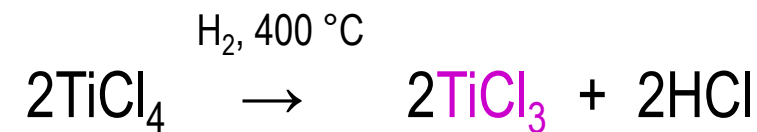


S alkoholima daje alkoksidge

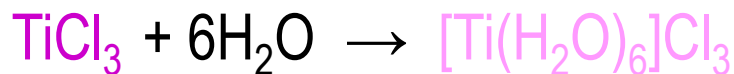


koji su često oligo- ili polimernih struktura (npr. $[\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4]_4$)

Redukcijom titanijeva tetraklorida vodikom nastaje triklorid – ljubičasta krutina slojevite strukture



Topljiv je u vodi (kisela otopina) iz koje kristalizira kao trihidrat



Žarenjem bezvodnog triklorida disproporcionira u $\text{TiCl}_2(\text{s})$ i $\text{TiCl}_4(\text{g})$. Diklorid se otapa u vodi dajući $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, jak reducens koji odmah ireverzibilno reagira s vodom dajući vodik i (ovisno o pH) $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ili talog titanijeva dioksida.

VANADIJ, V: [Ar] 3d³4s²

V(V): [Ar]

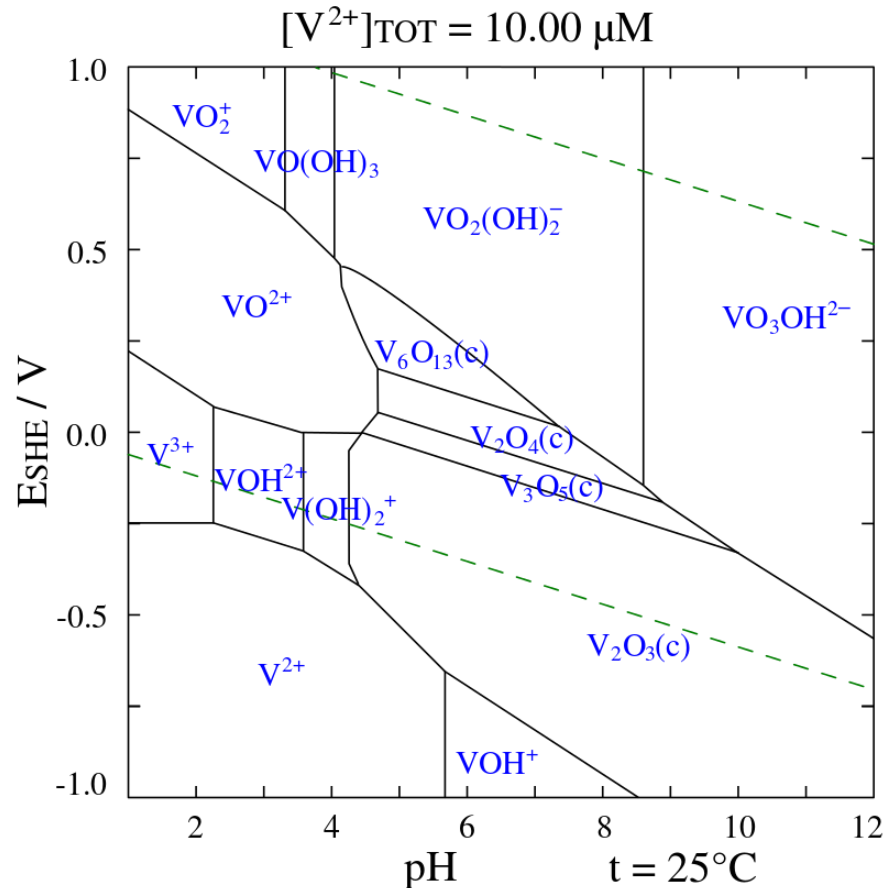
V(IV): [Ar] 3d¹

V(III): [Ar] 3d²

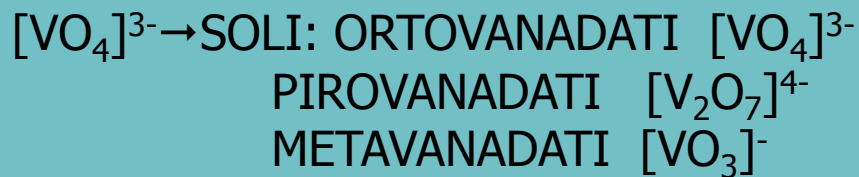
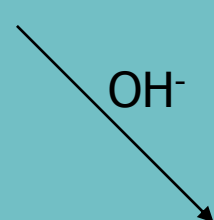
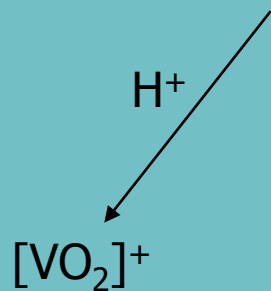
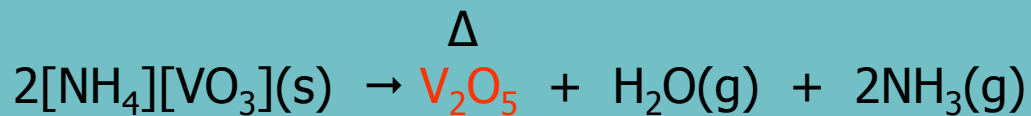
V(II): [Ar] 3d³

Tipična oksidacijska stanja
+II – +V.

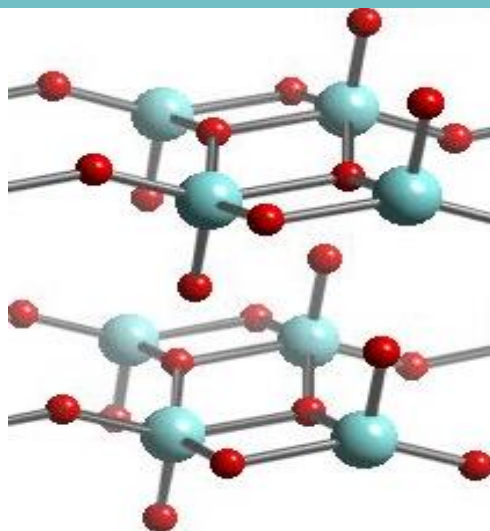
U vodenim otopinama (i
općenito najproučeniji) u
oksidacijskim stanjima +IV
(većinom derivati VO²⁺) i +V
(derivati kationa VO₂⁺ i
vanadatnog aniona)



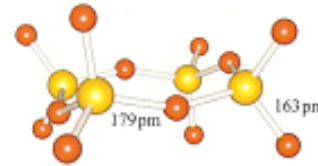
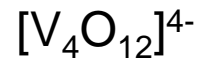
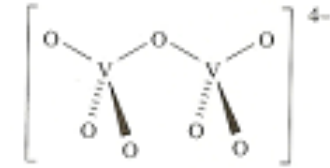
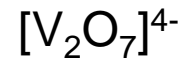
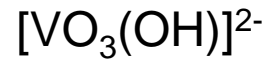
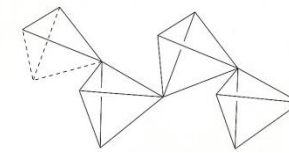
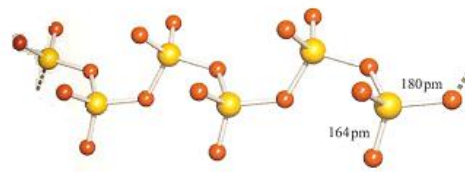
Vanadij(V)



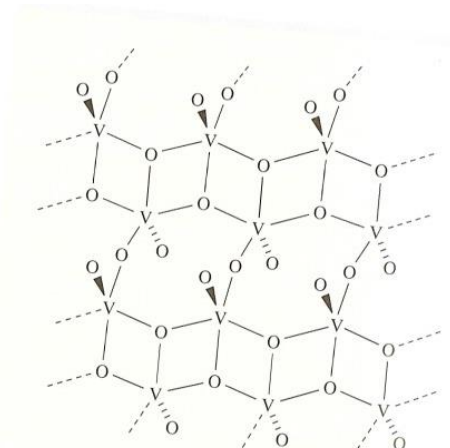
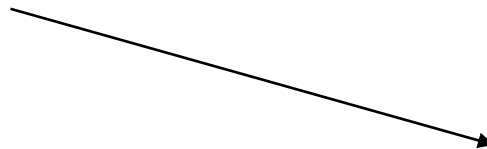
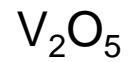
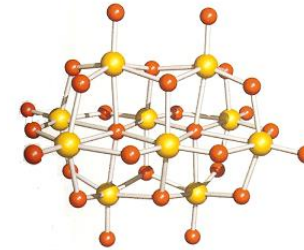
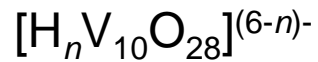
$[\text{V}_2\text{O}_7]^{4-}$ ion izoelektronski i izostrukturan s $[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$



pH ≈ 14



pH ≈ 6



pH ≈ 0

$[\text{VO}_2]^+$
dioksovanadijev(V) kation
(*vanadan*)

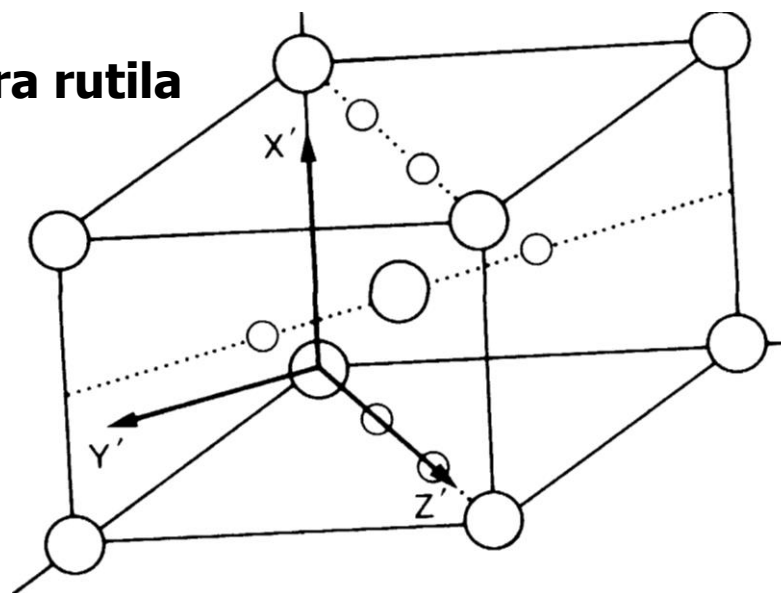
Vanadij(IV)



narančastocrven → tamnoplav

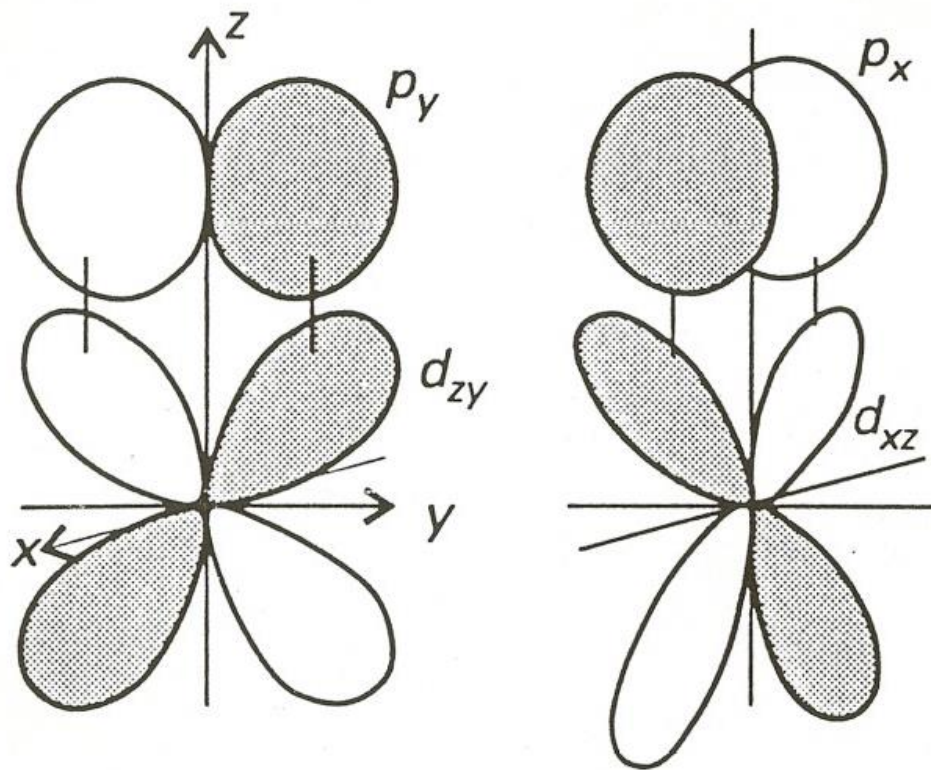
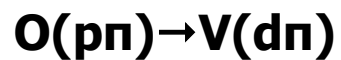
VO_2 → narušena struktura rutila

U TiO_2 sve veze su jednake, a u VO_2 jedna veza V-O je kraća (1,56 Å) → V=O

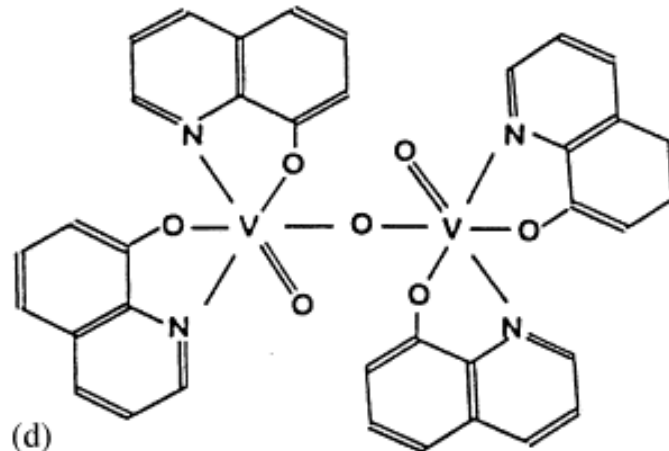
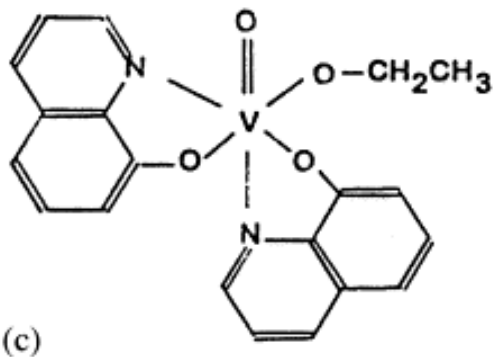
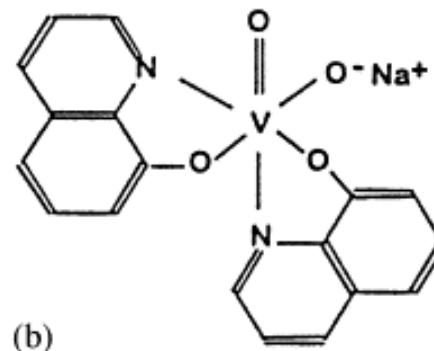
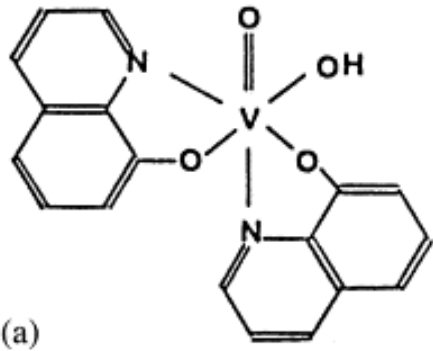


$[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ – u vodenoj otopini

Oksovanadijev(IV) kation

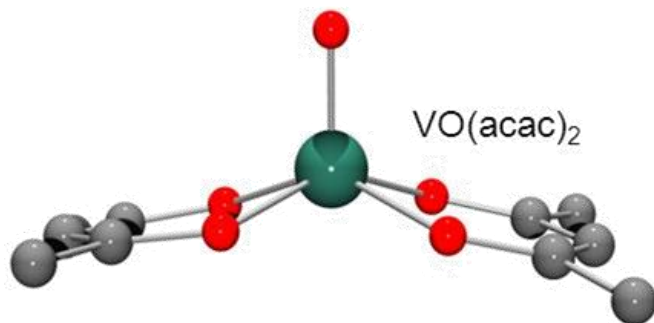


V=O skupina je prisutna (i očuvana) u mnogim kompleksnim spojevima (npr hidrosobis(8-hidroksikinolinato)oksovanadij(V) i njegovi derivati). Oksovanadijski kisik je u pravilu terminalni ligand (skoro nikada ne premošćuje orema susjednom atomu vanadija, čak niti u slučajevima kada je vanadij pentakoordiniran).

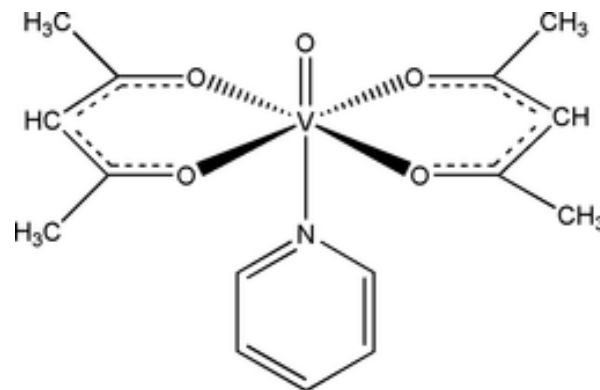


Oksovanadijevi spojevi u kojima je vanadij pentakoordiniran ponašaju se kao Lewisove kiseline i mogu vezati dodante molekule Lewisovih baza stvarajući adukte u kojima je vanadij oktaedarski koordiniran (u nedostatku odgovarajućih baza postoje u otopini i kristaliziraju iz njih kao kvadratno-piramidalni pentakoordinirani spojevi).

Npr., bis(pentan-2,4-dionato)oksovanadij(IV) {bis(acetilacetonto)oksovanadij(IV), oksovanadijev(IV) acetilacetonat, ..., $\text{VO}(\text{acac})_2$ } iz slabo bazičnih otapala (alkoholi, eteri, ketoni...) kristalizira kao pentakoordinirani $\text{VO}(\text{acac})_2$, ali iz otapala koji su jače Lewisove baze (B) kristalizira kao adukt $\text{VO}(\text{acac})_2\text{B}$



Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 4
1995, C51, 12-14

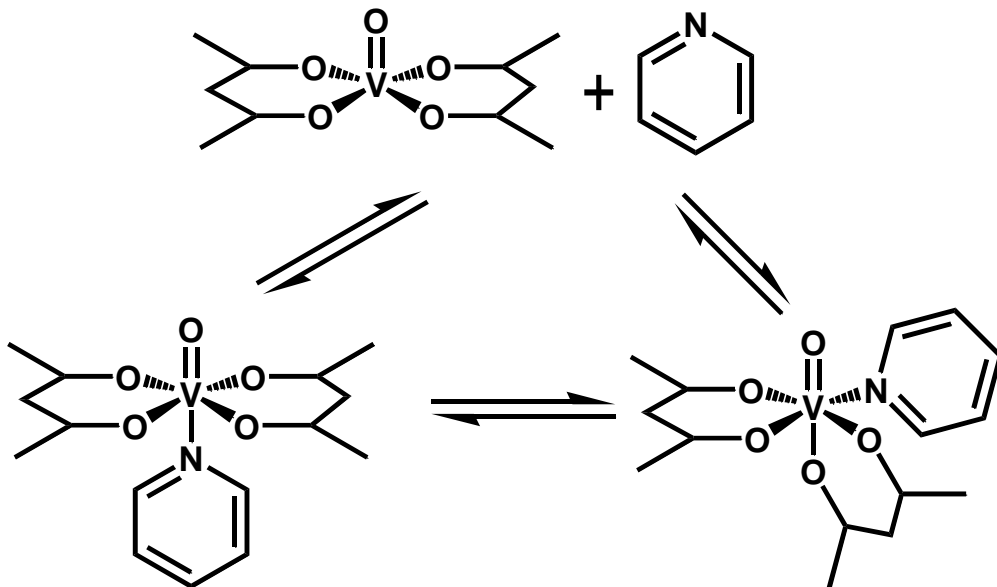


Pri tome, veza koja nastaje nasuprot dvostruke veze VO je uvijek dulja i slabija od ostalih → **trans-utjecaj**

Cis-trans izomerija u oksovanadijev(IV) spojevima

Iako je 'slobodno' mjesto za vezanje molekule Lewisove baze u pentakoordiniranim oksovanadijev(IV) spojevima uvijek *trans* prema oksovanadijskom kisiku, kada dođe do vezanja lako dolazi do pregradne, tako da mogu nastati *cis* i *trans* adukti.

U otopini su u pravilu prisutna oba izomera (u ravnoteži), ali najčešće jedan stvara stabilnije kristale od drugoga, te se najčešće samo jedan može izolirati. Npr. u otopini koja sadrži $\text{VO}(\text{acac})_2$, i piridin:

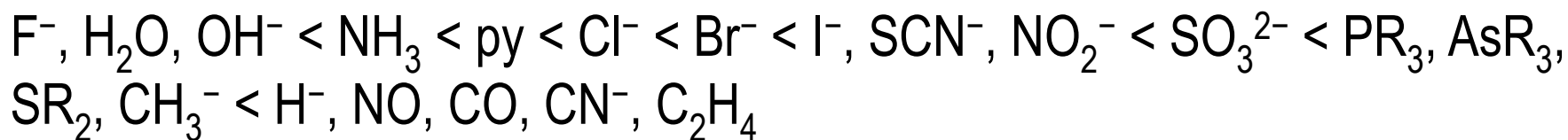


Trans-utjecaj liganda

Ligandi međusobno utječu jedni na druge. Najizraženiji je utjecaj liganada koji su međusobno u *trans*-položaju.

Što neki ligand jače privlači elektronsku gustoću s centralnog atoma (što je 'jače' vezan) to je veza nasuprot njemu duža i slabija (= *trans*-utjecaj), a supstitucija nasuprotnoga liganada brža (= *trans*-učinak / *trans*-efekt).

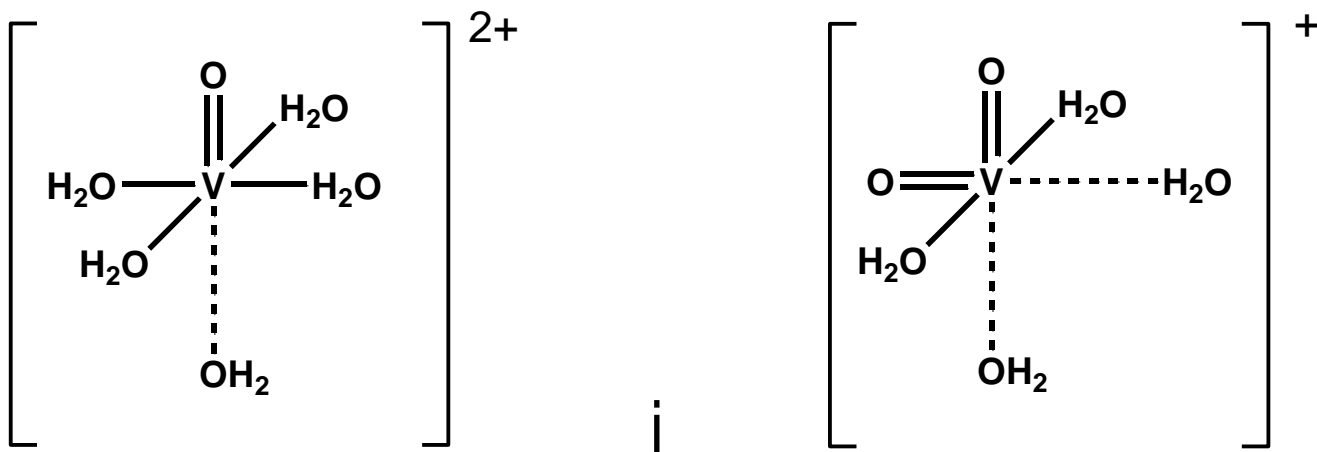
Najizraženiji *trans*-utjecaj (i *trans*-učinak) pokazuju ligandi vezani višestrukim vezama (=O, =NH,...), π -donorni i π -akceptorni ligandi. Mekše baze u pravilu imaju pokazuju veći *trans*-utjecaj od tvrdih (iznimka su tvrde baze vezane višestrukim vezama), raste u nizu:



Trans-utjecaj u okso-vrsta

Okso ligandi pokazuju vrlo jak *trans*-utjecaj – veze prema ligandima *trans*- prema =O su duge, slabe i *trans*-učinak – lako pucaju (ligandi u *trans*-položaju prema =O lako disociraju ili se zamjenjuju s drugima).

Npr, u vodenim otopinama VO^{2+} i VO_2^+ iona prisutne su vrste:

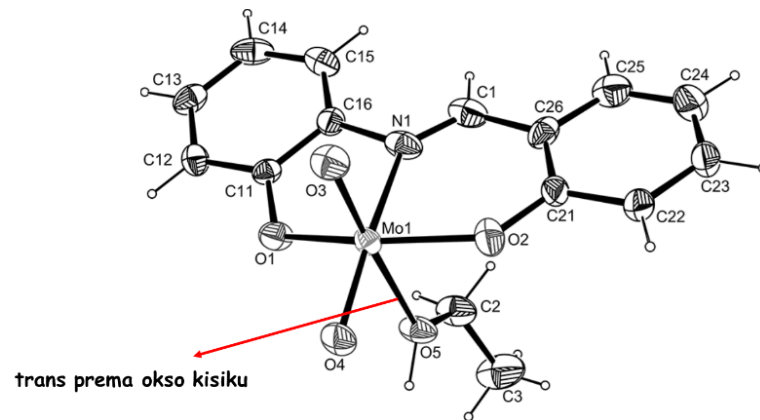
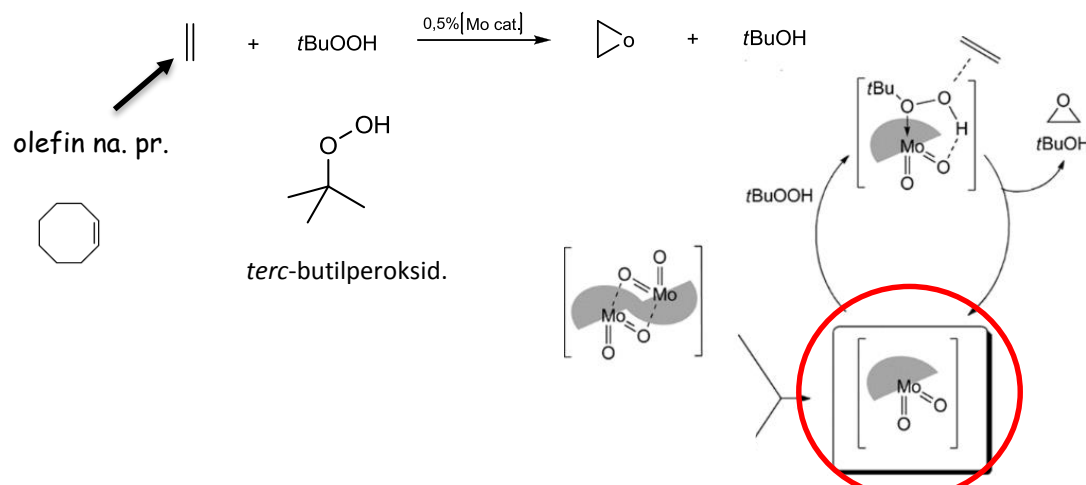


Molekule vode u *trans*-položaju prema =O su vezane slabije i od onih vezanih u *cis*-

Trans-utjecaj u okso-vrsta

Zbog jakog *trans*-utjecaja okso ligandâ, u vrstama koje sadrže više od jednoga (poput iona VO_2^+ i spojeva izvedenih iz njega) okso ligandi nikada nisu međusobno u *trans*-položaju – sve diokso-vrste su *cis*- (jedina iznimka je uranilni kation (UO_2^{2+}), a oktaredarske triokso-vrste su *fac*-konfiguracije.

Mnogi katalizatori temeljeni su na okso-vrstama i lakoj supstituciji liganada u u *trans*-položaju (u *trans*-učinku)



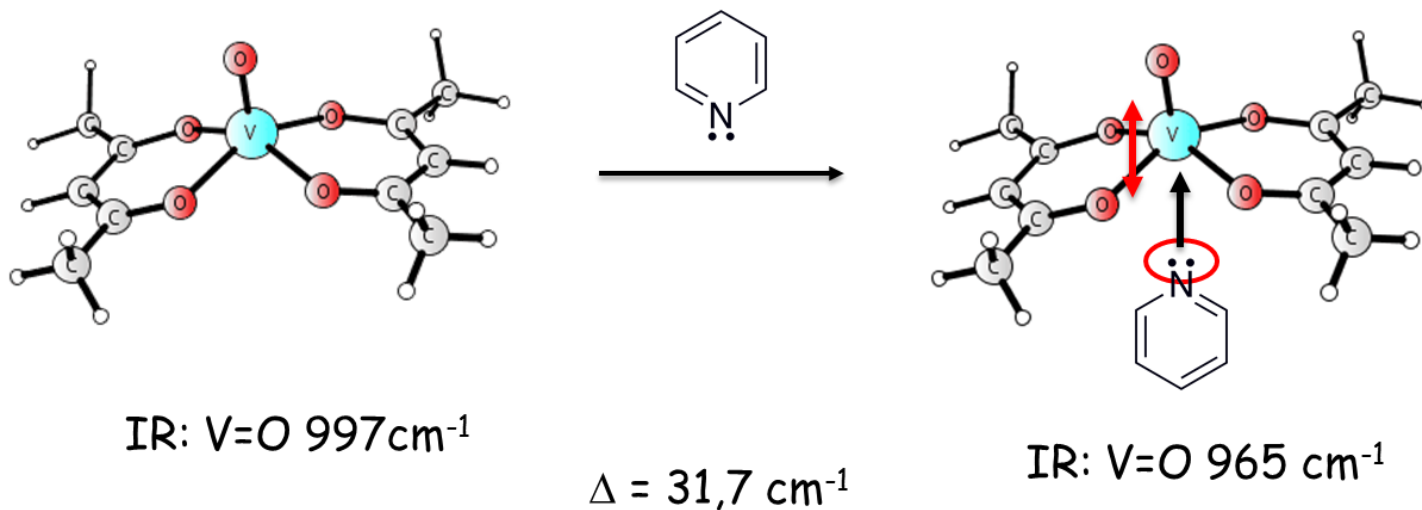
Trans-utjecaj u oksovanadijevim(IV) spojevima

Zbog slabog vezanja liganda trans prema okso-kisiku, vrlo česta kvadratno-piramidalna koordinacija (namjesto oktaedra – ‘oktaedar bez jednog vrha).

Međutim, Lewisove baze mogu se vezati na šesto koordinacijsko mjesto

na temeljno stanje kompleksa, na pr. na duljinu veze ili frekvenciju

istezanja veze.



Vanadij(III)

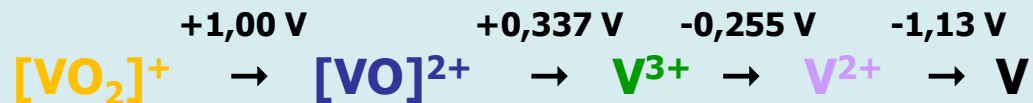


U solima: $\text{MV}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (M = alkalijski metal)

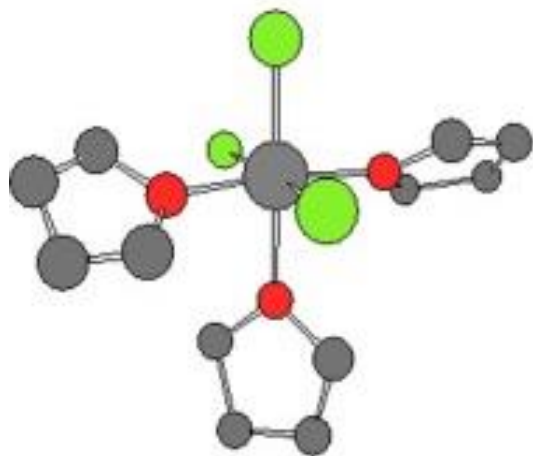
V(II) [Ar] d^3

-spojevi snažni reducensi

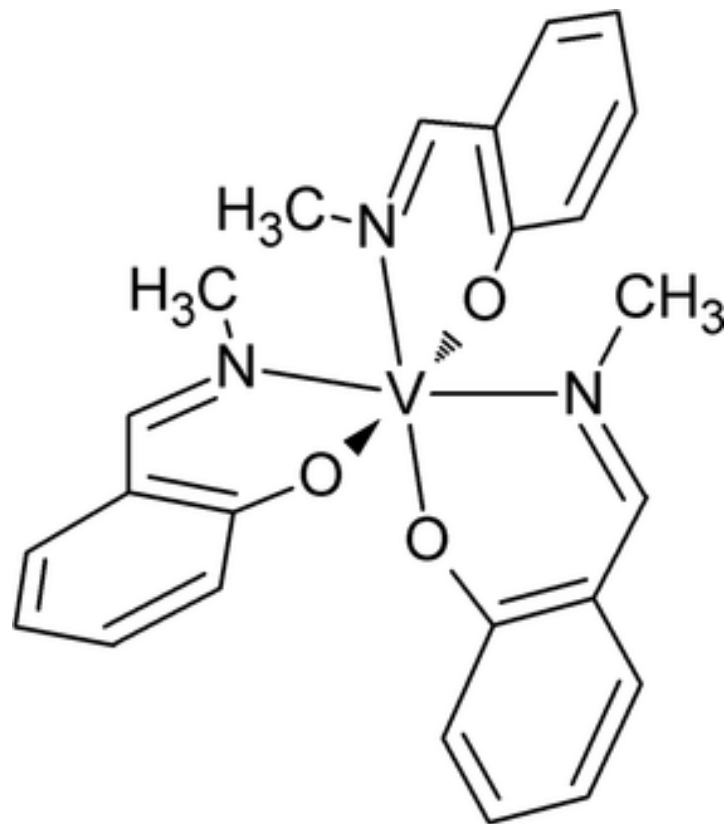
$\text{M}_2[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{SO}_4)_2$ (M = NH_4^+ , K^+ , Rb^+ ili Cs^+)



Postoje mnogi (stabilni) kompleksi vanadija(III)



VCl₃(THF)₃



tris(*N*-metilsalicilaldiminato-*N,O*)vanadij(III)

KROM, Cr: [Ar] 3d⁵4s¹

Cr(VI): [Ar]

Cr(V): [Ar] 3d¹

Cr(IV): [Ar] 3d²

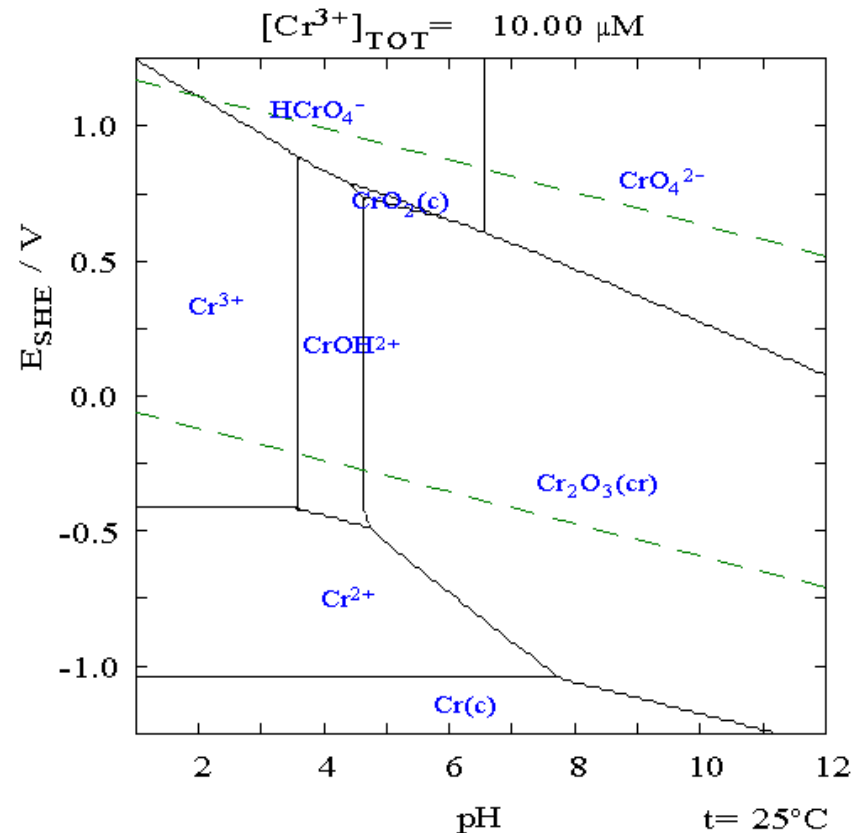
Cr(III): [Ar] 3d³

Cr(II): [Ar]3d⁴

Tipična oksidacijska stanja (+II),
+III i +VI.

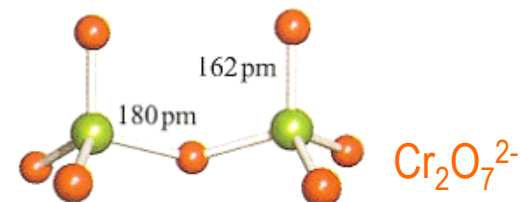
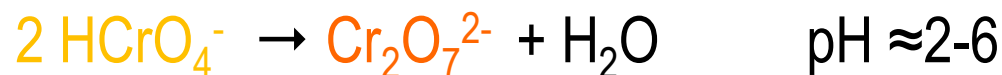
Oksidacijsko stanje +III
najstabljnije u vodenim otopinama
(na zraku). Kompleksi kroma (III)
iznimno inertni (sporo reagiraju) –
većina kemije kroma.

Krom(VI) – kromov(VI) oksid,
kromati, bikromati... – jaki
oksidansi

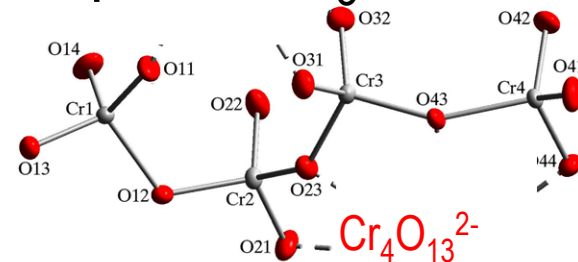
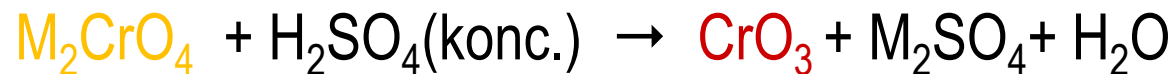


Krom(VI)

Tipični predstavnik Cr(VI) je kromatni ion. Geometrijski sličan sulfatu, slično se i ponaša – kromna kiselina vrlo jaka (u prvom stupnju disocijacije), zakiseljavanjem kromata nastaje bikromat.

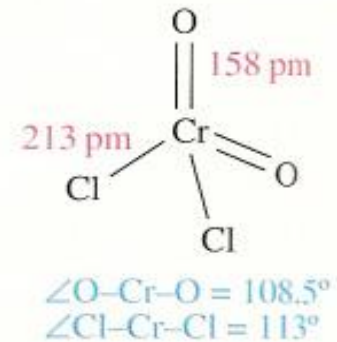
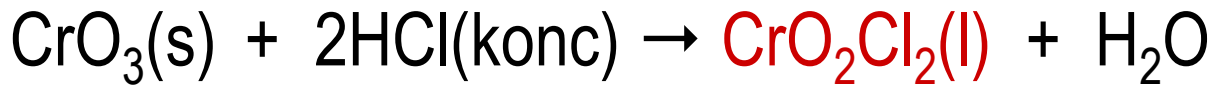


Daljnijim zakiseljavanjem nastaju u manjim količinama i trikromati ($\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$) i tetrakromati ($\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$), dok jakim zakiseljavanjem otopina kromata (u konc. sumpornoj kiselini) taloži kromov(VI) oksid – crvena krutina topljiva u vodi (vodena otopina CrO_3 = kromna kiselina)



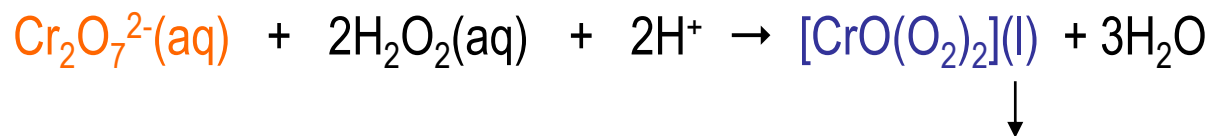
Kromna kiselina je iznimno jak oksidans (rabi se u kemijskoj sintezi, za pranje kemijskog posuđa (krom-sumporna kiselina = otopina (bi)kromata u konc. sumpornoj kiselini) , ali i za kromiranje).

Slično sumpornoj kiselini, radi i kiselinski klorid – kromil-klorid:



Kromil-klorid je smeđa, hlapljiva reaktivna i otrovna tekućina. Njegovo nastajanje je osnova 'klasične' kvalitativne metode dokazivanja klorida: u otopinu se doda kalijev bikromat i koncentrirana sumporna kiselina i zagrije se. Ako je prisutan klorid, pojavit će se smeđe pare $\text{CrO}_2\text{Cl}_2(\text{g})$.

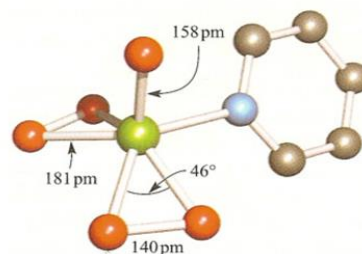
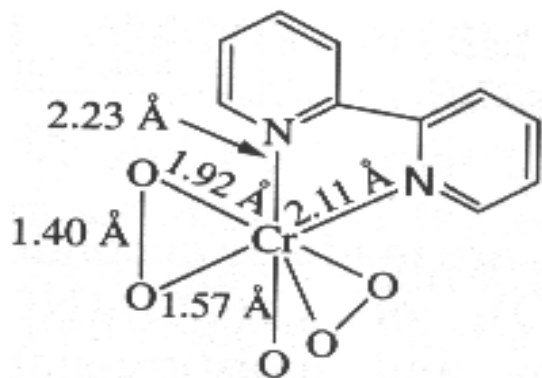
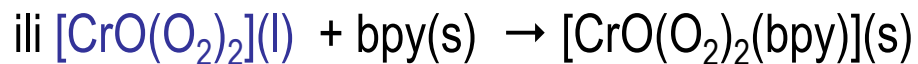
Krom(V)



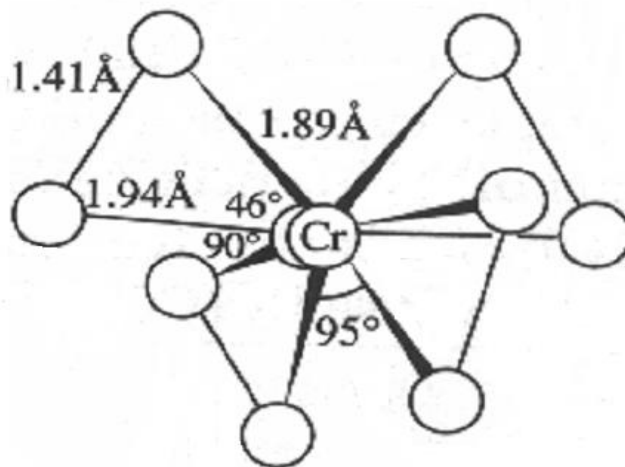
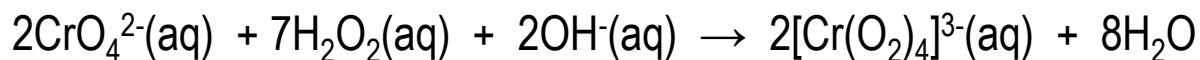
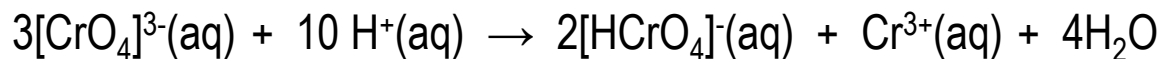
plava nestabilna otopina, eksplozivna

+
Lewisova baza na pr. $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$

↓

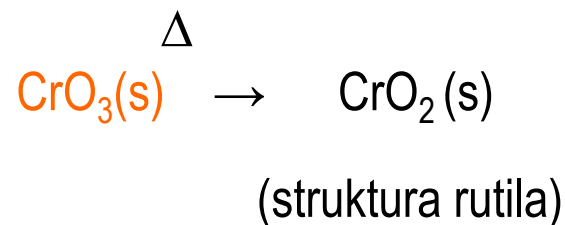


Cr(V) – nestabilan; u kiselom disproporcionira



Peroksokromati $\text{M}[\text{CrO}(\text{O}_2)_2](\text{s})$ - izomorfni s peroksoniobatima i peroksotantalatima

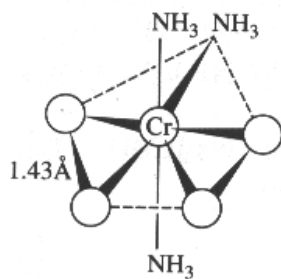
Krom(IV)



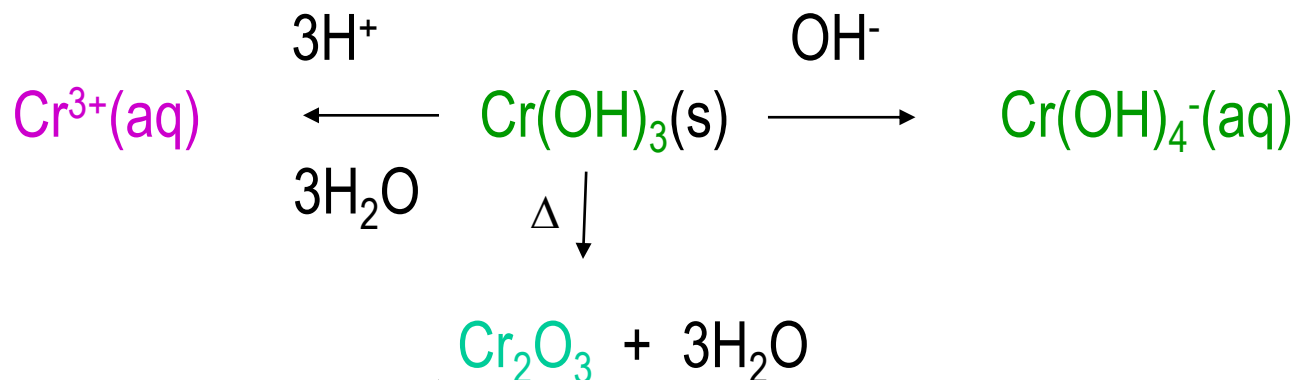
$[\text{CrO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ u kiselim otopinama, jaki oksidans

50° 0°

$(\text{NH}_4)_4[\text{Cr}(\text{O}_2)_4] \rightarrow \rightarrow$ smeđi kristalni produkt $[\text{Cr}(\text{O}_2)_2(\text{NH}_3)_3]$



Krom(III)



sivozeleni, amfoterni oksid → struktura korunda

Spojevi Cr(III) su najkarakterističniji, najproučavaniji i najbrojniji spojevi kroma. Poznato je mnoštvo kompleksa s organskim i anorganskim, neutralnim i anonskim ligandima, npr:

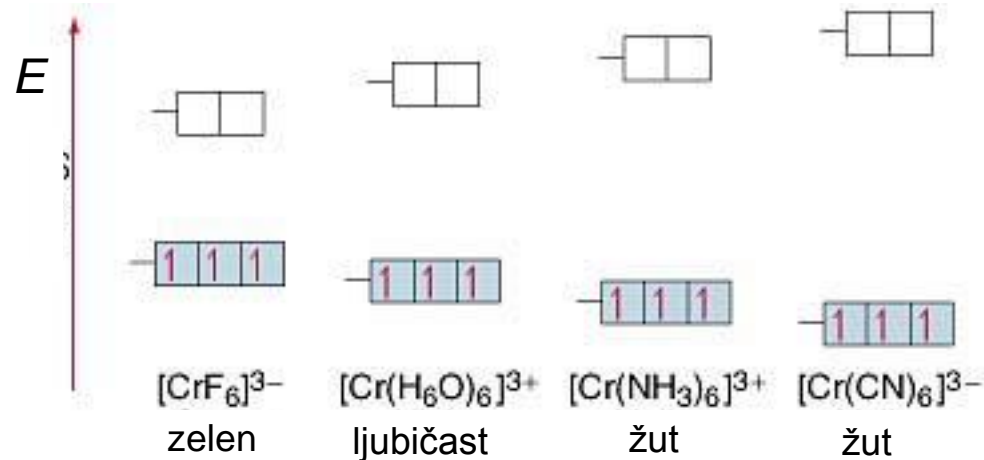
Anionski kompleksi: $[\text{CrX}_6]^{3-}$ (X = F⁻, Cl⁻, NCS⁻, CN⁻)

Neutralni kompleksi: $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$, $[\text{Cr}(\text{OCOCF}_3)_3]$

Kationski kompleksi: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

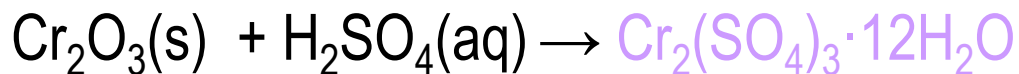
Krom(III) – slaba reaktivnost kompleksa

Kompleksi kroma(III) su skoro beziznimno oktaedarski, a kako Cr(III) ima elektronsku konfiguraciju $[\text{Ar}] 3d^3$, u oktaedarskom polju ima polu-popunjene razine t_{2g}



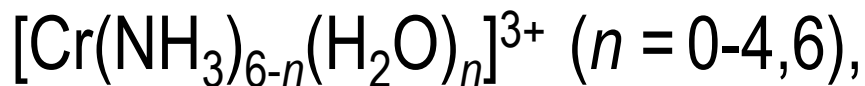
Takva elektronska konfiguracija čini ovakve komplekse kinetički inertnima (supstitucija liganada odvija se teško i sporo). To donekle otežava sintezu spojeva, ali s druge strane omogućava izolaciju termodinamički nestabilnih vrsta što inače (kod kompleksa drugih metala kod kojih je supstitucija brza) nije moguće.

Kompleksi Cr(III) su zato pogodni za proučavanje izomerije (jer se mogu pripraviti, izolirati i odvojeno proučavati izomeri), npr.

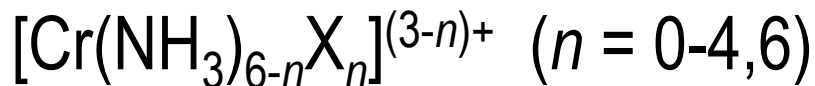


Također, moguće je izolirati međuprodukte u supstitucijskim reakcijama (komplekse u kojima su samo neki ligandi jedne vrste zamijenjeni ligandima drugw, npr.

Niz pri supstituciji molekula vode u $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ amonijakom:

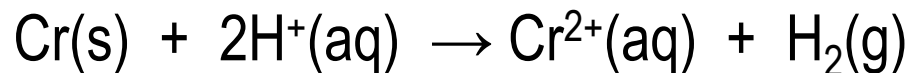
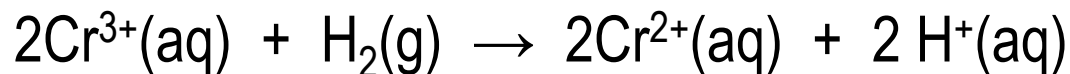


Ili pri supstituciji molekula amonijaka u $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ halogenidima



Krom(II)

Redukcijom spojeva Cr(III) ili otapanjem kroma u neoksidirajućim kiselinama



Kompleksi:

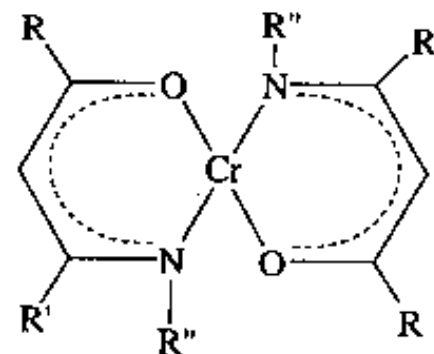
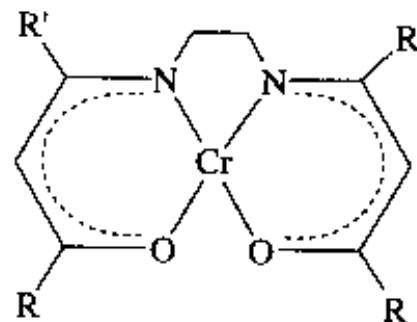
mononuklearni

a) oktaedarski →

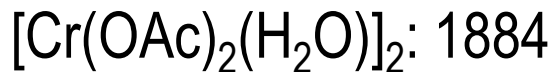
-visokospinski – Jahn Teller

-niskospinski: $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Cr}(\text{bpy})_3]^{2+}$

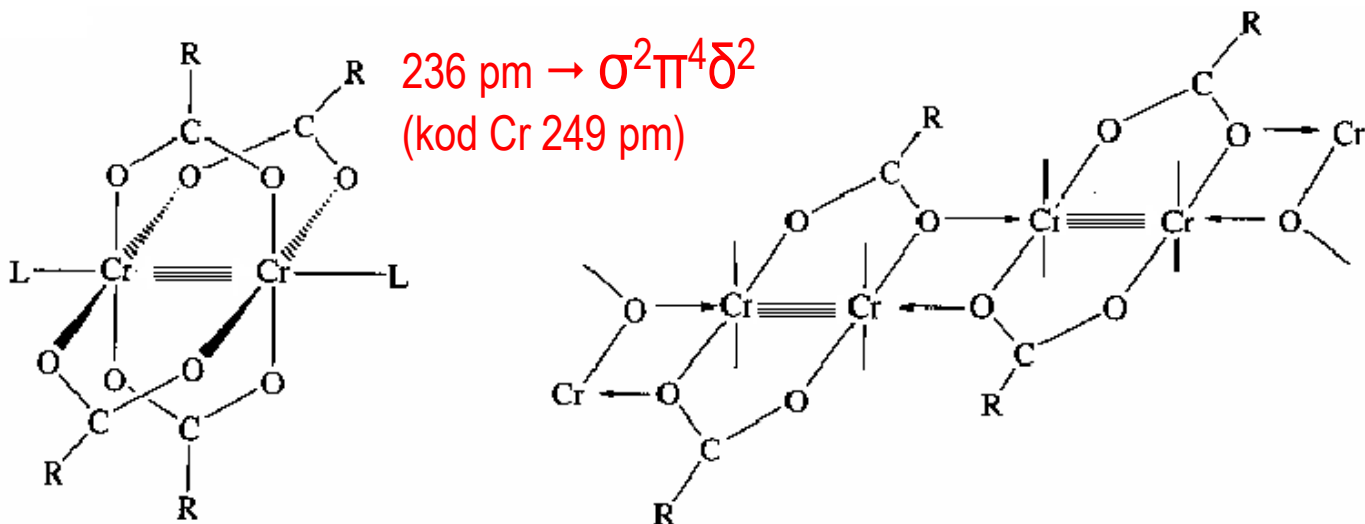
b) kvadratni: $\text{Cr}(\text{acac})_2$, $\text{trans-}[\text{CrBr}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$



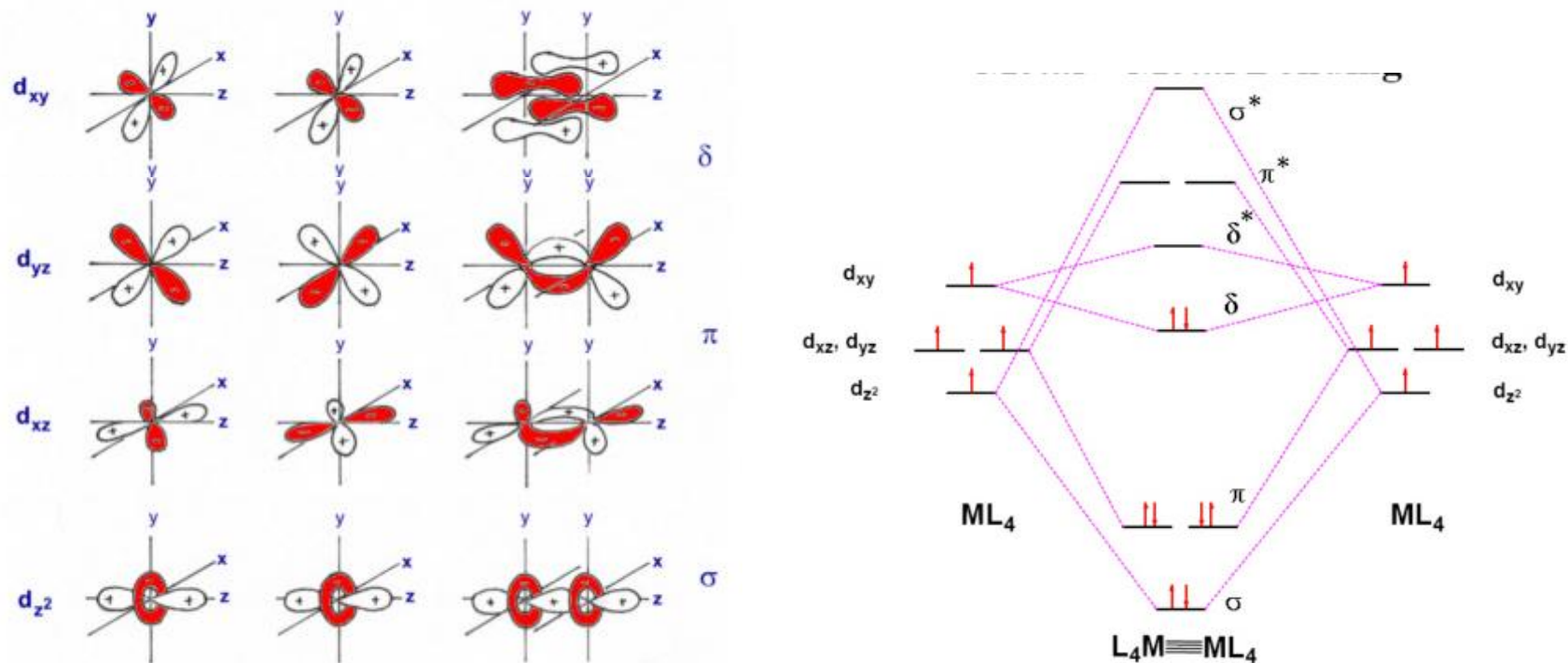
Dinuklearni kompleksi: četverostruka veza



ako nema L donora



Dinuklearni kompleksi: četverostruka veza – MO pristup



Preklapanjem četiriju d-orbitala iz svakog atoma nastaju jedna σ , dvije π i jedna δ vezan orbitala (i odgovarajuće četiri protuvezne). Atomi doprinose s ukupno 8 elektrona (svaki po 4) – svi su vezni; red veze = $(8 - 0)/2$